

УДК 543.422.8

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ЭПОХИ БРОНЗЫ

Л.А.Павлова, С.М.Павлов, О.И.Горюнова*

Институт геохимии СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1а
pavpla@igc.irk.ru

*Иркутская лаборатория археологии и палеоэкологии ИАиЭ СО РАН – ИГУ
664003, Иркутск, Карла Маркса, 1

Поступила в редакцию 5 сентября 2002 г.

Разработана методика количественного определения концентраций Fe, Ni, As, Sn и Zn в меди методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА). По зависимости предела обнаружения от условий возбуждения и регистрации аналитического сигнала определены оптимальные условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 30 нА и время измерения 30 с. В качестве образцов сравнения использовали стандартные образцы предприятий: сплав Fe-Ni-Co (для Fe K_α и Ni K_α), GaAs (As L_α), SnO₂ (Sn L_α), Zn (Zn K_α). Метрологические характеристики разработанной методики оценивали на стандартных образцах медных сплавов. Проведена оценка однородности распределения элементов в стандартных образцах медных сплавов и изучаемых изделиях. Систематическая ошибка определения состава незначима. Среднеквадратическое отклонение для всех элементов сопоставимо с допустимым. Результаты определения концентраций соответствуют II категории анализов.

Павлова Людмила Анатольевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов, взаимодействие электронов и рентгеновского излучения с веществом, экология.

Автор более 90 опубликованных работ, в том числе 2 монографий.

Павлов Сергей Михайлович – лаборант-исследователь Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Область интересов – вычислительная техника, программирование.

Автор 3 публикаций.

Горюнова Ольга Ивановна – кандидат исторических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Иркутской лаборатории археологии и палеоэкологии Института археологии и этнографии СО РАН – Иркутского государственного университета.

Область научных интересов: археология, палеоэкология, древнее производство.

Автор более 100 опубликованных работ, в том числе 5 монографий.

В настоящее время нет сомнения в том, что в таежном Прибайкалье эпоха металла началась со знакомства лесных племен с медью и ее сплавами. Археологические работы последних десятилетий позволили в некоторой степени заполнить пробелы в знании бронзовых культур этого региона [1]. Однако, как и прежде, основной металл этого периода представлен случайно найденными вещами, изучение каждой из которых представляет несомненный интерес.

Ценность археологических находок, их несомненная уникальность предъявляют особые требования к сохранности изделий при проведении

исследования. Метод рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа позволяет изучать химический состав из 10^{-13} г вещества без разрушения изучаемого объекта, что и определяет необходимость его использования при исследовании уникальных археологических образцов.

На начальном этапе изучения изделий удалось установить, что составляющий их материал содержит Cu и малые количества Zn, As, Ni, Fe и Sn. Для изучения химического состава изделий необходимо было разработать методику РСМА для количественного определения концентраций перечисленных элементов в меди.

Разработанная методика проверена на медных сплавах, выпущенных в качестве стандартных образцов состава (СОС) для спектрального и химического анализа Государственным научно-исследовательским и проектным институтом сплавов и обработки цветных металлов "Гипроцветметобработка" Министерства цветной металлургии [2].

Подготовка материала медных сплавов и археологических изделий проводилась следующим образом. Материал для анализа в виде металлической стружки диаметром 0,1 мм и длиной до 1 мм высверливали под микроскопом на установке, разработанной А.М.Харченко. Для получения плоской, хорошо полированной поверхности стружку наклеивали на липкую ленту, заливали эпоксидной смолой и после затвердевания последней шлифовали и полировали на алмазных пастах до получения зеркально-полированной поверхности. Электропроводность поверхности, необходимая для стока падающих электронов, обеспечивалась вакуумным напылением углеродной пленки. Изучаемая площадь каждого объекта составила от десятых долей до нескольких квадратных миллиметров. Такой образец можно считать представительным согласно выводам работы [1], где показано, что результаты локального определения состава бронз из 10^{-6} г вещества методом спектрального анализа соответствуют полученным при анализе массивной навески.

Оптимальные условия возбуждения и регистрации аналитического сигнала примесных компонентов выбирались, при учете зависимости предела обнаружения определяемых элементов примеси от ускоряющего напряжения электронов, тока зонда и времени измерения. Предел обнаружения рассчитывался по формуле [3]

$$C_{\min} = FC_{oc} \frac{\sqrt{2t(p, f)}}{\sqrt{n\tau I_n^{oc}}} \sqrt{\frac{I_{\phi}^{oc}}{I_n^{oc}}}, \quad (1)$$

где F – фактор учета матричных эффектов; C – концентрация элемента, выраженная в массовых процентах; t – коэффициент Стьюдента; p – вероятность и f – число степеней свободы; n – число измерений; τ – экспозиция; I – интенсивность рентгеновского излучения, индексы l , ϕ и oc соответствуют линии, фону и образцу сравнения. Интенсивность фона определялась расчетным способом, предложенным авторами программы MARSHALL [4].

По приведенным на рис. 1 зависимостям предела обнаружения от времени измерения видно, что увеличение последнего свыше 30 с практически приводит лишь к незначительному улучшению предела обнаружения.

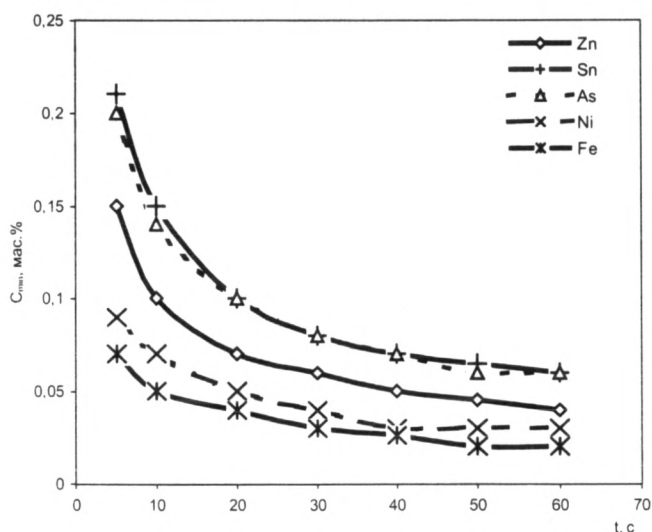


Рис.1. Зависимость предела обнаружения олова, цинка, мышьяка, никеля и железа от времени измерения (ускоряющее напряжение 20 кВ и ток зонда 30 нА)

Увеличение тока зонда выше 30 нА (рис.2) также слабо сказывается на улучшении предела обнаружения.

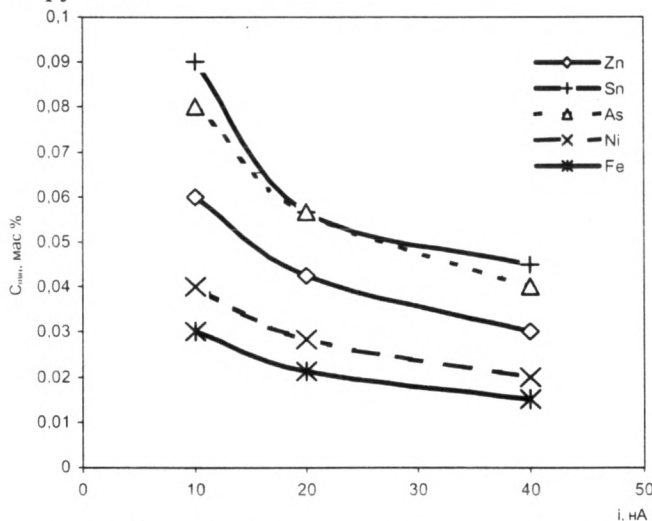


Рис.2. Зависимость предела обнаружения элементов примеси в меди от тока зонда при ускоряющем напряжении 20 кВ и времени измерения 30 с

С ростом ускоряющего напряжения выше 20 кВ (рис.3) улучшение предела обнаружения Sn, Zn, Fe и Ni незначительно, для As же, наоборот, предел обнаружения начинает возрастать. Повышение ускоряющего напряжения сокращает время работы нити накаливания катода, а увеличение времени измерения приводит не только к образованию нагара на поверхности образца, искажающего результаты измерения, но и к снижению производительности аналитических работ. Учитывая вышесказанное, оптимальными условиями для данной задачи следует считать: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 30 нА, время измерения 30 с.

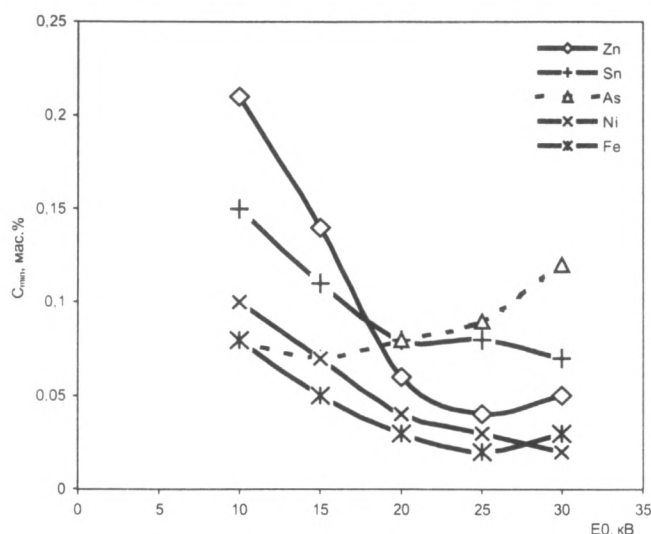


Рис. 3. Зависимость предела обнаружения Zn, Sn, As, Fe и Ni от ускоряющего напряжения (ток зонда 30 нА и время измерения 30 с)

Образцами сравнения служили стандартные образцы предприятий: искусственный сплав железа с никелем и кобальтом (для Fe K_{α} и Ni K_{α}), арсенид галлия (As L_{α}), касситерит (Sn L_{α}) и металлические цинк (Zn K_{α}) и медь (Cu K_{α}).

Однородность стандартных сплавов. Оценка метрологических характеристик разработанной методики проводилась на СОС для спектрального и химического анализа [2]. Вследствие высокой локальной чувствительности РСМА образцы, используемые для оценки разработанных методик метода, должны удовлетворять условию макро- и микрооднородности. В этой связи на рентгеноспектральном микроанализаторе Super-probe-733 однородность СОС медных сплавов проверялась путем регистрации интенсивности аналитических линий определяемых элементов с шагом сканирования 50 микрон.

Таблица 1

Характеристики однородности стандартных сплавов

№ сплава	Элемент	$C_{\text{атт}}$	S_c	$2\sigma_c$	α_b	σ_i	σ_i	$\Delta/8$
42	Sn	1,620	7,8	16,5	0,03	0,71	0,71	0,71
	Ni	0,098	6,9	15,1	0,08	1,94	1,94	2,01
	Fe	0,046	8,9	15,4	0,09	2,05	2,05	2,12
104	Zn	0,810	10,8	18,6	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Sn	0,219	9,7	17,3	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Ni	3,190	6,9	11,0	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
65	Fe	3,030	8,5	15,9	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Zn	0,710	8,4	16,9	0,12	1,12	1,12	1,125
	Sn	0,190	8,3	17,1	0	1,55	1,55	1,563
71	Ni	0,260	6,8	13,9	0,07	1,13	1,13	1,200
	Fe	0,300	5,8	12,6	0,06	1,16	1,16	1,200
74	Zn	1,560	6,9	16,2	0,04	0,68	0,68	0,710
	Sn	0,088	11,3	9,6	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Fe	1,970	9,9	15,4	0,02	0,61	0,61	0,630
76	Zn	0,259	7,4	11,5	0,13	1,28	1,29	1,292
	Ni	1,468	8,7	12,4	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Fe	3,630	8,4	14,8	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
125	Zn	1,000	12,7	20,5	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Sn	0,115	9,1	17,3	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Ni	0,514	10,6	18,1	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
125	Fe	0,195	11,1	19,7	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Zn	39,00	7,2	13,2	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Sn	0,101	9,5	15,9	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Ni	0,509	6,2	11,9	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.

Большинство сплавов (табл. 1) не отвечает упрощенному критерию однородности [5]

$$S_c / 2\sigma_c \leq 1. \quad (2)$$

Здесь S_c относительное стандартное отклонение:

$$S_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2 / (n - 1)}, \quad (3)$$

где N_i – скорость счета для каждого i – го измерения, n – число измерений; \bar{N} – среднее значение числа импульсов:

$$\bar{N} = \sum_{i=1}^n (N_i / n) ; \quad (4)$$

σ_c - стандартное отклонение, обусловленное статистикой счета:

$$\sigma_c = \sqrt{\bar{N}} . \quad (5)$$

Приведенные в табл. 1 результаты оценки однородности сплавов показывают, что упрощенному критерию однородности соответствуют сплавы 42 (для Sn, Ni и Fe), 65 (для Zn, Sn, Ni и Fe), 71 (для Zn и Sn) и 74 (для Zn, Ni и Fe), а не соответствуют условию (2) ни один из элементов, составляющих сплавы 76, 125, 104.

Однородные согласно упрощенному критерию стандартные сплавы 42, 65, 71 и 74 оценивали дополнительно в соответствии с рекомендациями МИ 1709-87 [5], обрабатывая экспериментальные данные для каждого интересующего нас элемента по схеме дисперсионного анализа при трехступенчатой группировке материала. Согласно рекомендациям [5] материал считается однородным, если среднее среднеквадратическое отклонение (σ_i), характеризующее общую погрешность за счет неоднородности, соответствует выражению

$$\sigma_i = \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_l^2} < \Delta/8 . \quad (6)$$

где σ_b и σ_l – среднеквадратические отклонения случайных составляющих погрешности для отдельных частей СОС (макронеоднородность) и аналитических объемов (микронеоднородность), Δ – предельно допустимое расхождение [6], регламентирующее точность метода анализа, используемого для аттестации СОС. Приведенные в табл. 1 данные показывают, что погрешность, связанная с послойной и макронеоднородностью, так же как и погрешность, обусловленная микронеоднородностью, неодинаковы для разных элементов. Так, они незначимы для Ni и Sn в сплавах 42 и 65, для Fe в сплавах 74 и 65, для Zn в сплавах 65 и 71. Наличие микрооднородных стандартных образцов сплавов трудно переоценить при оценке правильности методик РСМА.

Оценка метрологических характеристик предлагаемой методики проводилась на стандартных образцах сплавов, однородность которых для необходимых концентраций была доказана. Систематическая погрешность методики оценивалась сравнением рассчитанного и табличного значений коэффициента Стьюдента.

Для Fe, Ni, Sn и Zn систематическая погрешность незначима. Метрологические характеристики определения этих элементов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Метрологические характеристики методики

Элемент	Метрологическая характеристика	Интервал концентраций, % мас.						C_{\min} , % мас.
		0,02-0,049	0,05-0,099	0,1-0,199	0,2-0,499	0,5-0,99	1-1,99	
Fe	$C_{\text{атт}}$	0,046			0,300		1,970	0,03
	$C_{\text{ср}}$	0,057			0,319		1,958	
	σ [6] для FeO; Fe ₂ O ₃	14,5; 30,8			4,3; 20,0		2,1; 9,3	
	σ [7]	3,179			2,397		1,806	
	s_r	3,451			2,392		1,801	
	ΔC	0,016			0,029		0,039	
Ni	$C_{\text{атт}}$		0,098		0,260		1,468	0,04
	$C_{\text{ср}}$		0,085		0,251		1,455	
	σ [6]		16,8		9,6		5,0	
	σ [7]		2,837		2,449		1,888	
	s_r		2,841		2,449		1,804	
	ΔC		0,022		0,031		0,038	
Zn	$C_{\text{атт}}$				0,259	0,710	1,560	0,06
	$C_{\text{ср}}$				0,256	0,759	1,541	
	σ [6]				11,5	9,0	6,8	
	σ [7]				2,451	2,106	1,871	
	s_r				2,453	2,207	1,863	
	ΔC				0,026	0,041	0,052	
Sn	$C_{\text{атт}}$			0,19			1,620	0,08
	$C_{\text{ср}}$			0,188			1,632	
	σ [6]			12,5			5,7	
	σ [7]			2,568			1,860	
	s_r			2,562			1,848	
	ΔC			0,021			0,043	

Примечания: $C_{\text{атт}}$ – аттестованное значение концентрации; $C_{\text{ср}}$ – среднее значение концентрации; σ – допустимое среднеквадратическое отклонение; s_r – среднеквадратическое отклонение; ΔC – доверительный интервал; C_{\min} – предел обнаружения.

Допустимое среднеквадратическое отклонение определяется по формуле [7]

$$\sigma = 0,02 C^{0,8594} \quad (7)$$

Вследствие отсутствия СОС для As не удалось оценить систематическую погрешность определения этого элемента. Во всех изучаемых изделиях, кроме одного (с концентрацией As 1,5 % масс), распределение As микронеоднородно. В этой связи среднеквадратическое отклонение σ удалось оценить только для сплава с концентрацией As 1,5 % масс. Среднеквадратическое отклонение от среднего и доверительный интервал в этом случае составили соответственно 1,869 и

0,16. Допустимое среднеквадратическое отклонение для 1,5 % масс., рассчитанное по формуле (7), составляет 1,887, что превышает полученное для As. Учитывая это и данные табл. 2, следует отметить, что среднеквадратическое отклонение для всех элементов сопоставимо с допустимым отклонением. Последнее позволяет утверждать, что определяемые по разработанной методике концентрации соответствуют второй категории количественных определений [6].

Определение химического состава 20 металлических изделий, найденных при археологических раскопках в различных погребениях, выполнено по описанной методике (табл. 3).

Таблица 3

Состав археологических образцов

№ п/п	Вид изделия концентраций	Диапазон	Zn	Cu	Sn	As	Ni	Fe
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Нож	Минимум	<0,06	85,2	4,76	<0,1	<0,04	0,18
		Максимум		93,2	8,48	0,26		<0,03
2	Обломок изделия	МПинимум	<0,06	85	<0,08	0,29	<0,04	<0,03
		Максимум		98,6		4,36		
3	Кольцо	Минимум	<0,06	72,7	8,99	<0,1	<0,04	<0,03
		Максимум		87,8	14,4	0,26		
4	Кольцо	Минимум	<0,06	78,5	9,87	1,35	0,15	<0,03
		Максимум		87	11	1,5		
5	Кольцо	Минимум	<0,06	78,7	<0,08	3,83	<0,04	<0,03
		Максимум		94,5		15,7		
6	Кольцо	Минимум	<0,06	87,7	<0,08	3,52	<0,04	<0,03
		Максимум		96,3		4,15		
7	Игла	Минимум	<0,06	84,9	1,08	0,39	<0,04	<0,03
		Максимум		96,4	5,76	0,82		
8	Обломок ножа	Минимум	<0,06	84,9	1,08	0,39	<0,04	<0,03
		Максимум		96,4	5,76	0,82		
9	Обломок изделия	Минимум	<0,06	84,9	9,9	<0,1	<0,04	<0,03
		Максимум		90	14	0,65		
10	Рыболовный крючок	Минимум	<0,06	88,1	<0,08	0,22	<0,04	<0,03
		Максимум		98,7	6,99	1		
11	Бляшка	Минимум	<0,06	73,1	<0,08	<0,1	<0,04	<0,03
		Максимум		92,5	12,3	0,53		0,48
12	Кольцо	Минимум	<0,06	90,4	2,45	0,22	<0,04	<0,03
		Максимум		97,2	3,5	0,72		
13	Обломок ножа	Минимум	<0,06	96,1	<0,08	<0,1	<0,04	<0,03
		Максимум		100		0,25		
14	Подвеска	Минимум	0,29	87,3	4,36	<0,1	0,06	<0,03
		Максимум	0,7	95,6	4,99	0,26	0,09	0,06
15	Бусинка	Минимум	0,47	75,7	<0,08	<0,1	<0,04	0,23
		Максимум	0,47	83,9	0,36			2,63

окончание табл.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	Пуговица	Минимум	<0,06	93,6	0,33	0,3	0,06	<0,03
		Максимум	1,41	98,9	3,09	3,02	0,44	0,25
17	Серьга	Минимум	1,12	95,6	3,41	0,23	0,06	<0,03
		Максимум	1,21	96	3,99	0,32	0,12	0,06
18	Серьга	Минимум	1,27	93,8	3,05	<0,1	0,09	<0,03
		Максимум	1,33	98,1	4,41	0,34	0,1	0,07
19	Обломок ножа	Минимум	<0,06	97,7	0,22	0,33	0,27	<0,03
		Максимум		100	1,43	1,11	0,36	
20	Тесло	Минимум	<0,06	83,8	<0,08	0,67	<0,04	<0,03

Обломки ножей изъятые из могильников Куркут VI и Сарминский мыс. Нож, четыре кольца, обломок пластинчатого ножа и два обломка неопределенных изделий найдены в Хужир-Нугэ XIV. Рыболовный крючок и бляшка представляют могильник в Улярбе. Подвеска, пуговица, две серьги и бусинки – находка могильника Елга VII. В Ширакшуре II обнаружено кольцо, а в захоронении Катунь I – тесло. Основным компонентом всех изделий является Cu. В состав всех изделий вхо-

дит As. Практически все изделия неоднородны по содержанию как основного элемента, так и примесных. Концентрации колеблются в широком диапазоне, что совсем не удивительно, учитывая время изготовления этих изделий. Изучение однородности медных СОС, выполненное в данной работе, подтверждает, что получение однородного на микроуровне сплава – далеко не простое дело даже при современном развитии производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеева Н.Ф. Древнейшая металлургия меди юга Восточной Сибири. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1981. 152 с.
2. Номенклатура выпускаемых филиалом стандартных образцов состава для спектрального и химического анализов. Мценск: Минцветмет СССР. Государственный научно-исследовательский и проектный институт сплавов и обработки цветных металлов "Гипроцветметобработка". 47 с.
3. Бернер А.И. Метрологические аспекты рентгено-спектрального микроанализа / А.И.Бернер, Ф.А.Гимельфарб, Т.А.Ухорская // Журн. аналит. химии. 1982. Т.37, № 2. С.338–348.
4. Канакин С.В. Программное обеспечение электронно-зондовых микроанализаторов MAP-3 и MAP-4 для

- IBM PC / С.В.Канакин, Н.С.Карманов // Тез. докл. III Всерос. и VI Сиб. конф. по рентгеноспектральному анализу. Иркутск: 1998. С.67.
5. МИ 1709-87. Методические указания. Однородность стандартных образцов состава монокристаллических материалов для спектрального анализа. Методика выполнения измерений. М.: Изд-во стандартов, 1988. 7с.
6. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Г.В.Остроумова. М.: Недра, 1979. 400 с.
7. Thompson M. GeoPT1. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 1 (July, 1996) / M.Thompson, P.J.Potts, P.C.Webb // Geostandards Newsletter. 1997. V. 21. P.51-58.

* * * * *

ELECTRON PROBE MICROANALYSIS OF THE METALLIC WARE OF THE BRONZE AGE Ludmila A. Pavlova, Sergey M. Pavlov, Olga I. Gorjunova

The x-ray electron probe microanalysis (EPMA) technique is elaborated for the finding Fe, Ni, As, Sn and Zn in the copper ware. The change of the detection limits in accordance with the accelerating voltage, probe current and counting time was chosen as the criterion to select optimum conditions for analysis of the elements: accelerating voltage of 20 kV, probe current of 30 nA and counting time of 30 s. The set of laboratory reference samples Fe-Ni-Co (for Fe Ka and Ni Ka), GaAs (As La), SnO₂ (Sn La), Zn (Zn Ka) were used. The metrological testing the elaborated technique was carried out using copper standard samples. The homogeneity of copper standard samples and metallic ware were checked at the 10 to 100 mm scale and at the probe diameter scale. The constant bias is insignificant. The standard deviation for all elements is similar to allowable variation. The quality of available results corresponds to 2nd category of analyses.